



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Gesuchsnr.: 11199/65
Anmeldungsdatum: 10. August 1965, 18^{1/4} Uhr
Priorität: USA, 10. August 1964
(388 676)

Patent erteilt: 31. August 1970
Patentschrift veröffentlicht: 15. Oktober 1970

N

HAUPTPATENT

Monsanto Company, St. Louis (Mo., USA)

Verfahren zur Herstellung von synthetischen hochmolekularen Polyester

Der Erfinder hat auf Nennung verzichtet

1

Diese Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyestern mit einem grossen Molekulargewicht, wie z. B. die, die durch Kondensationsreaktionen von mehrwertigen Alkoholen oder zweibasischen Säuren oder deren reaktionsfähigen Derivaten in Gegenwart eines Katalysators erzielt werden.

In der heutigen industriellen Herstellung von hochpolymeren Polymethylenterephthalaten ist es üblich, ein Dialkylterephthalat und ein Glycol, z. B. Dimethylterephthalat und Äthylenglycol, als Ausgangsstoffe zu verwenden. Vorausgesetzt, dass man Terephthalatsäure von einem genügenden Reinheitsgrad erhalten kann, kann das Dimethylterephthalat jedoch durch Terephthalsäure ersetzt werden. Die Terephthalsäure oder deren Dialkylester wird einer Veresterung oder einem Ester austausch mit dem Glycol unterzogen, vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Katalysators und wenn erwünscht unter Überatmosphärendruckbedingungen. Das bis-Hydroxyalkylterephthalat und die niedrigen Polymere, die so gebildet werden, werden polykondensiert, wenn möglich bei verminderter Druck und vorzugsweise in Gegenwart eines Polykondensationskatalysators, bis ein faden- und faserbildendes hochpolymeres Polymethylenterephthalat erzielt wird.

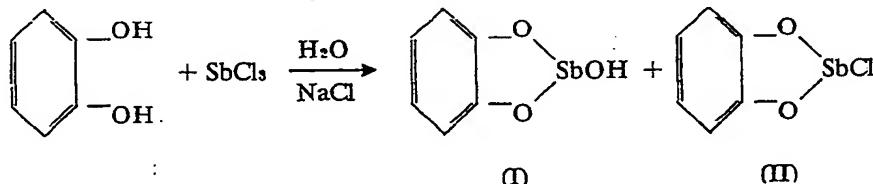
Bei der kommerziellen Herstellung von Polyestern ist die Verwendung eines Polykondensationskatalysators zur Herstellung in kurzer Zeit eines faserbildenden Polymers von hohem Molekulargewicht, das keine Verfärbung aufweist, sehr wünschenswert. Es sind viele Polykondensationskatalysatoren zur Verwendung bei der Herstellung von Polyestern vorgeschlagen wor-

2

den. Die bisherigen Katalysatoren sind jedoch insofern unvollkommen gewesen, als entweder die zur Herstellung eines Polymeren mit dem erwünschten Polymerisationsgrad notwendige Polymerisationszeit zu lang war oder ein verfärbtes Polymeres erzielt wurde. Ein Katalysator, der die Herstellung von Polyestern mit einem hohen Molekulargewicht und wünschenswerten Farbmerkmalen in einer relativ kurzen Zeit ermöglichen würde, ist deshalb erwünscht.

Das erfindungsgemäss Verfahren zur Herstellung synthetischer hochmolekularer Polyester, worin eine Dicarbonsäure oder deren Ester mit einem molaren Überschuss an Polymethylenglykol der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, unter Polyveresterungsbedingungen umgesetzt wird und die Reaktion bis zur Bildung eines hochpolymeren Produktes fortgesetzt wird, ist nun dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt wird, wie man ihn durch Umsetzung eines ortho-Dihydroxygruppe enthaltenden mehrwertigen Phenols mit Antimonchlorid in Gegenwart einer gesättigten Salzlösung erhält.

Die Antimonkatalysatoren können z. B. durch Reaktion eines Catechols oder eines Pyrogallols mit Antimontrichlorid in Gegenwart von gesättigter Natriumchloridlösung hergestellt werden. Z. B. führt die Umsetzung einer Lösung von Antimontrichlorid in Salzwasser mit einer warmen Lösung von Catechol ebenfalls in Salzwasser zu o-Phenylenantimonat (III) und dem entsprechenden Chlorid nach der folgenden Gleichung:



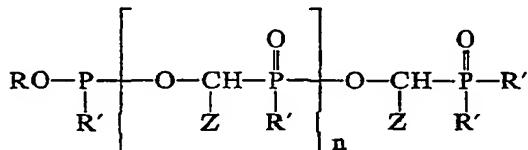
Das Gemisch kann durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure vollständig in das Chlorid umgewandelt werden. Eine vollständige Umwandlung des o-Phenylenantimonats (III) kann erzielt werden, indem das Reaktionsgemisch mit Wasser erwärmt wird. Die Herstellung dieser Verbindungen wird durch W. G. Christiansen im «Organic Derivatives of Antimony», Nr. 24 in the American Chemical Society Monograph series; Chemical Catalog Co., Inc. New York, 1925, Seiten 198–203, beschrieben. Das Gemisch oder die einzelnen Verbindungen (I und II) können als Katalysatoren im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden. Im übrigen kann der Benzolring dieser Katalysatoren wenn erwünscht Alkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen.

Beispiele von Antimonylderivate von einer Orthodihydroxygruppe enthaltenden mehrwertigen Phenolen, die als Katalysatoren verwendet werden können, sind die Reaktionsprodukte von Antimontrichlorid und Pyrogallol, Catechol, p-Phenylcatechol, 4,6-Dimethylcatechol, 4-Methylcatechol, 4-Methyl-6-tert.-butylcatechol, 4-tert.-Butylcatechol, 1,2-Dihydroxynaphthalen, 4-Chlorcatechol, Pyrogallol-carbonsäure, Gallussäure und dergleichen.

Die Menge eines verwendeten Antimonylkatalysators sollte zwischen ca. 0,01 und 0,5 Gew.-% liegen, auf Grund des Gewichts der verwendeten Dicarbonsäure oder deren Ester bildenden Derivates. Vorzugsweise soll die Menge des verwendeten Katalysators zwischen ca. 0,03 und 0,1 Gew.-% liegen, gemessen am Gewicht der verwendeten Dicarbonsäure oder deren esterbildenden Derivates. Die als Katalysator zu verwendende jeweilige Antimonylverbindung kann der Reaktion bei irgendeiner Stufe vor der Polymerisation beigefügt werden.

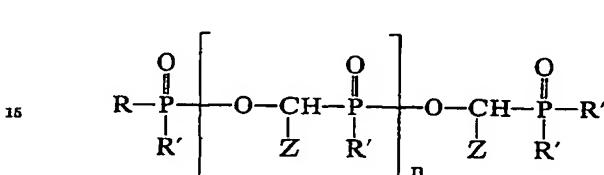
Es ist vorteilhaft, den Polyesterzusammensetzungen einen Farbstabilisator mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren beizumengen, um einen Farbbeständigkeitsgrad zu gewährleisten. Der Farbstabilisator sollte dann in Mengen von ca. 0,03 bis 0,30 Gew.-% vorliegen, gemessen am Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Vorzugsweise soll ein Phosphor enthaltender Stabilisator verwendet werden. Bei Verwendung mit vielen Polyesterkatalysatoren müssen diese Phosphor enthaltenden Stabilisatoren nach der Polymerisationsstufe beigemengt werden, da der Stabilisator die katalytische Wirkung der meisten Katalysatoren zu vernichten scheint. Wenn sie mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendet werden, können die Stabilisatoren bei irgend einer Stufe während der Herstellung des Polyesters beigemengt werden, z. B. mit den Ausgangsstoffen, vor der Polymerisation oder nach der Polymerisation.

Besonders wirksam als Farbstabilisatoren sind Verbindungen, die entweder Phosphit-Polyphosphonat-Verbindungen der Formel



worin R ein Alkyl-, Halogenalkyl-, Alenyl-, Halogenalkenyl-, Alkoxyalkyl-, Aryloxyalkyl-, Alkoxyhalogenalkyl- oder Arylhalogenalkylradikal mit 1 bis 12 Kohlen-

stoffatomen ist, R' ein -OR- oder ein aromatisches Hydrocarbyl- oder Halogenhydrocarbylradikal mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, Z Wasserstoff oder ein Hydrocarbyl-, Halogenhydrocarbyl-, Carboalkoxyhydrocarbyl-, Alkylthiohydrocarbyl-, Alkoxyhydrocarbyl- oder Cyanohydrocarbolradikal mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen oder ein Furyl- oder Thienylradikal ist und n eine Zahl vom Wert von mindestens 1 ist, oder Polyphosphonatverbindungen der Formel



sind, worin R ein Halogenalkyl-, Halogenalkenyl-, Alkoxyhalogenalkyl- oder Aryloxyhalogenalkylradikal mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, R' ein -OR-, -O-Hydrocarbyl- oder Hydrocarbylradikal mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein aromatisches Halogenhydrocarbylradikal mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, Z Wasserstoff oder ein Hydrocarbyl-, Halogenhydrocarbyl-, Cyanohydrocarbyl-, Carboalkoxyhydrocarbyl-, Alkoxyhydrocarbyl- oder Alkylthiohydrocarbylradikal mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen oder ein Thienyl- oder

Durylradikal ist und n eine Zahl vom Wert von mindestens 1 ist. Diese Verbindungen und ihre Darstellung werden in den US.-Patentschriften No. 3 014 954 und 3 014 956 (Birum) besprochen, auf die wir hier bezugnehmen.

Die erfindungsgemäßen synthetischen linearen Kondensationspolyester sind die, die aus Dicarbonsäuren und Glycole gebildet werden, sowie Copolyester oder Modifikationen dieser Polyester und Copolyester. In einem hochpolymerisierten Zustand können diese Polyester und Copolyester zu Fäden und dergleichen geformt werden und nachher durch Kaltstrecken bleibend orientiert werden. Die in der vorliegenden Erfindung besonders nutzvollen Polyester und Copolyester sind die, die erzielt werden, indem ein oder mehrere der Glycole der Reihe $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, worin n eine ganze Zahl vom Wert 2 bis 10 ist, mit einer oder mehreren Dicarbonsäuren oder deren Ester bildenden Derivaten erhitzt werden. In der vorliegenden Erfindung nutzvolle Dicarbonsäuren und deren Ester bildende Derivate sind z. B.

Terephthalsäure,
Isophthalsäure,
Sebacinsäure,

Adipinsäure,

p-Carboxyphenyllessigsäure,
Succinsäure,

p,p'-Dicarboxybiphenyl,
p,p'-Dicarboxycarbanilid,

p,p'-Dicarboxythiocarbanilid,

p,p'-Dicarboxydiphenylsulfon,
p-Carboxyphenoxyessigsäure,

p-Carboxyphenoxypropionsäure,
p-Carboxyphenoxybuttersäure,

p-Carboxy-phenoxyvaleriansäure,
p-Carboxy-phenoxycapronsäure,
p-Carboxyphenoxyacronsäure,

p,p'-Dicarboxydiphenylmethan,

p,p'-Dicarboxy diphenyläthan,
 p,p'-Dicarboxy diphenylpropan,
 p,p'-Dicarboxy diphenylbutan,
 p,p'-Dicarboxy diphenylpentan,
 p,p'-Dicarboxy diphenylhexan,
 p,p'-Dicarboxy diphenylhexan,
 p,p'-Dicarboxy diphenylheptan,
 p,p'-Dicarboxy diphenyloctan,
 p,p'-Dicarboxy diphenoxäthan,
 p,p'-Dicarboxy diphenoxypropan,
 p,p'-Dicarboxy diphenoxypuran,
 p,p'-Dicarboxy diphenoxypentan,
 p,p'-Dicarboxy diphenoxychexan,
 3-Alkyl-4-(β -carboxyäthoxy)-benzoësäure,
 Oxalsäure,
 Glutarsäure,
 Pimelinsäure,
 Suberinsäure,
 Azelainsäure
 und die Dioxysäuren von Äthylendioxyd der allgemeinen Formel



worin n eine ganze Zahl vom Wert 1 bis 4, und die aliphatischen und cycloaliphatischen Arylester und Halbester, Ammonium- und Aminsalze und die Säurehalogenide der oben erwähnten Verbindungen und dergleichen. Glycole, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind z. B.

Äthylenglycol,
 Trimethylenglycol,
 Tetramethylenglycol,
 Decamethylenglycol

und dergleichen. Polyäthylenterephthalat ist jedoch der bevorzugte Polyester, da Terephthalsäure und Äthylenglycol, aus denen es hergestellt wird, leicht aufzutreiben sind. Es hat einen relativ hohen Schmelzpunkt von ca. 250 bis 265°C, und diese Eigenschaft ist bei der Herstellung von Fäden in der Textilindustrie besonders wünschenswert.

Zu den modifizierten Polyestern und Copolyestern, die in der vorliegenden Erfindung nutzvoll sind, gehören die oben erwähnten Polyester und Copolyester, die mit hydrophilen Eigenschaften aufweisenden Kettenendgruppen modifiziert sind, wie z. B. die monofunktionellen Ester bildenden Polyester der allgemeinen Formel

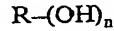


worin R eine 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe oder eine 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Arylgruppe ist, m und n ganze Zahlen vom Wert von 2 bis 22 sind und x eine ganze Zahl vom Wert von 1 bis 100 oder mehr ist, die den Polymerisationsgrad angibt. Beispiele solcher Verbindungen sind Methoxypolyäthylenglycol,
 Äthoxypolyäthylenglycol,
 n-Propoxypolyäthylenglycol,
 Isopropoxypolyäthylenglycol,
 Butoxypolyäthylenglycol,
 Phenoxy polyäthylenglycol,
 Methoxypolypropylenglycol,

Methoxypolybutylenglycol,
 Phenoxy polypropylenglycol,
 Phenoxy polybutylenglycol,
 Methoxypolyethylenglycol
 und dergleichen. Geeignete Polyalkylvinyläther mit einer Endhydroxylgruppe sind die Additionspolymeren, die durch die Homopolymerisation von Alkylvinyläthern, worin die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, hergestellt werden. Beispiele solcher Kettenendigungsmittel sind
 Polymethylvinyläther,
 Polyäthylvinyläther,
 Polypropylvinyläther,
 Polybutylvinyläther,
 Polyisobutylvinyläther
 und dergleichen. Die Kettenendigungsmittel oder Verbindungen können bei der Herstellung der modifizierten Polyester in Mengen zwischen 0,05 und 4,0 Mol-% verwendet werden, gemessen aufgrund der im Reaktionsgemisch verwendeten Menge Dicarbonsäure oder deren Dialkylester. Wir machen darauf aufmerksam, dass wenn Kettenendigungsmittel allein verwendet werden, d. h. ohne Kettenverzweigungsmittel, die maximale Menge, die im Reaktionsgemisch verwendet werden kann, 1,0 % ist. So ermöglicht unerwarteter Weise die Beigabe kontrollierter Mengen von Kettenverzweigungsmitteln mit den Kettenendigungsmitteln die Einführung einer grösseren Menge der letzteren in die Polymerkette als möglich ist, wenn die Kettenendigungsmittel allein verwendet werden.

Es ist klar, dass der Gewichtsprozentsatz Kettenendigungsmittel, die in dieser Erfindung verwendet werden kann, je nach dem Molekulargewicht des Mittels variiert. Der Bereich der Durchschnittsmolekulargewichte der Kettenendigungsmittel, die sich zur Verwendung in dieser Erfindung eignen, ist von 500 bis 5000, wobei die Mittel mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 3500 vorgezogen werden.

Geeignete Stoffe als Kettenverzweigungs- oder Querverbindungsmittel, die zur Erhöhung der Viskosität oder des Molekulargewichtes der Polyester verwendet werden, sind die Polyole mit einer Funktion von mehr als zwei, d. h. diejenigen, die mehr als zwei funktionelle Gruppen aufweisen, wie z. B. Hydroxyl. Beispiele geeigneter Verbindungen sind Pentaerythritol; Verbindungen der Formel



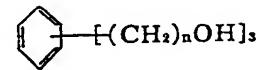
50

worin R eine 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylengruppe und n eine ganze Zahl vom Wert 3 bis 6 ist, z. B. Glycerol, Sorbitol, Hexantriol-1,2,6 und dergleichen; Verbindungen der Formel:



55 worin R eine 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe ist, z. B. Trimethyläthan, Trimethylopropan und dergleichen bis zu Trimethylohexan; und die Verbindungen der Formel

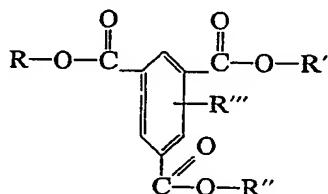
65



worin n eine ganze Zahl vom Wert 1 bis 6 ist. Beispiele von Verbindungen der obigen Formel sind

Trimethylolbenzol-1,3,5,
Triäthylolbenzol-1,3,5,
Tripropylolbenzol-1,3,5,
Tributylolbenzol-1,3,5
und dergleichen.

Es können auch aromatische polyfunktionelle Säure-ester als Kettenverzweigungsmittel in dieser Erfindung verwendet werden, insbesondere diejenigen der Formel



worin R , R' und R'' 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe und R''' Wasserstoff oder 1 bis 2 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppen sind. Verbindungen der obigen Formel sind z. B.

Trimethyltrimesat,
Tetramethylpyromellitat,
Tetramethylmellophanat,
Trimethylhemimellitat,
Trimethyltrimellitat,
Tetramethylprehnitat,
und dergleichen.

Es können auch bei der praktischen Synthese erhaltene Gemische der obigen Ester verwendet werden, d. h., dass in den meisten Fällen bei der Herstellung irgendeiner der Verbindungen der obigen Formel andere verwandte Verbindungen derselben Formel in kleinen Mengen als Unreinheiten vorhanden sein können. Dies hat keinen Einfluss auf die Verbindung als Kettenverzweigungsmittel bei der Herstellung der hier beschriebenen modifizierten Polyester und Copolyester.

Die Kettenverzweigungs- oder Querverbindungs-mittel können bei der Herstellung der Polyester und Copolyester in Mengen zwischen 0,05 und 2,4 Mol-% verwendet werden, gemessen aufgrund der im Reaktionsgemisch verwendeten Menge Dicarbonsäure oder deren Dialkylester. Der bevorzugte Anwendungsbereich des Kettenverzweigungsmittels in der vorliegenden Erfindung liegt zwischen 0,1 und 1,0 Mol-%.

In der vorliegenden Erfindung werden die zweibasischen Säuren oder deren Ester und das Glycol zu Beginn der ersten Stufe der Veresterungsreaktion in das Reaktionsgefäß gegeben, und die Umsetzung geht wie in irgendeiner bekannten Veresterungspolymerisation vor sich. Wenn erwünscht, werden die berechneten Mengen Kettenendigungsmittel oder Kettenendigungs- und Kettenverzweigungsmittel oder Querverbindungs-mittel im selben Zeitpunkt ins Reaktionsgefäß gegeben.

Bei der Herstellung des Polyesters aus einem Ester, wie z. B. Dimethylterephthalat, wird die erste Reaktionsstufe bei ca. 170–180 °C und einem Druck von 0 bis 0,5 Kg/cm² ausgeführt. Wird der Polyester aus einer Säure, wie z. B. Terephthalsäure, hergestellt, so wird die erste Reaktionsstufe bei ca. 220–260 °C und einem Druck von 1,05 bis 4,20 kg/cm² ausgeführt. Das während der ersten Reaktionsstufe ausscheidende Methanol oder Wasser wird fortlaufend abdestilliert. Wenn die erste Stufe beendet ist, wird allfälliges überschüssiges Glycol abdestilliert, bevor zur zweiten Reaktionsstufe übergegangen wird.

In der zweiten Stufe, die als Polymerisationsstufe bezeichnet wird, wird die Reaktion bei verminderter Druck und vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Gases, wie z. B. Stickstoff, ausgeführt, um eine Oxydierung zu vermeiden. Dies kann erreicht werden, indem eine Stickstoffdecke über den Reaktionsteilnehmern gehalten wird, wobei der erwähnte Stickstoff weniger als 0,003 % Sauerstoff enthält. Um optimale Ergebnisse zu erzielen, wird ein Druck innerhalb des Bereiches von weniger als 1 mm bis zu 5 mm Quecksilber verwendet. Dieser verminderter Druck ist notwendig, um das sich bei dieser Reaktionsstufe bildende freie Äthylenglycol zu entfernen, wobei das Äthylenglycol unter diesen Bedingungen verflüchtigt und aus dem System entfernt wird. Die Polymerisationsstufe wird bei einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300 °C ausgeführt. Diese Reaktionsstufe kann in der flüssigen, geschmolzenen oder festen Phase ausgeführt werden. Vor allem in der flüssigen Phase muss ein verminderter Druck verwendet werden, um das freie Äthylenglycol zu entfernen, das infolge der Kondensationsumsetzung aus dem Polymeren ausscheidet.

Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren stufenweise ausgeführt werden kann, eignet es sich für die kontinuierliche Herstellung von Polyestern ganz besonders. Bei der Herstellung der beschriebenen Polyester erfolgt die erste Stufe der Reaktion in ca. $\frac{3}{4}$ bis 2 Stunden. Die Verwendung eines Esteraustauschkatalysators ist wünschenswert, wenn man von Dimethylterephthalat ausgeht. In Abwesenheit eines Katalysators können Zeiten bis zu 6 Stunden notwendig sein, um diese Phase der Reaktion zu Ende zu führen. In der Polymerisationsstufe kann eine Reaktionszeit von ca. 1 bis 4 Stunden verwendet werden, wobei eine Zeit von 1 bis 3 Stunden das Optimum ist, je nach der Konzentration des Katalysators, der Temperatur, der erwünschten Viskosität und dergleichen.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten linearen Kondensationspolyester haben eine spezifische Viskosität in der Größenordnung von ca. 0,25 bis 0,6, die den faser- und fadenbildenden Polymeren entspricht. Es ist klar, dass gemäß der vorliegenden Erfindung nicht faserbildende Polyester hergestellt werden können, die eine grössere oder geringere Schmelzviskosität als die oben angegebene aufweisen. So liegen z. B. Polyester, die in Überzugszusammensetzungen, Lacken und dergleichen nutzvoll sind, innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung.

Die spezifische Viskosität, wie sie hierin verwendet wird, wird durch folgende Formel dargestellt:

$$\text{Spez. Viskosität} = \frac{\text{Fließzeit der Polymerlösung in Sekunden}}{\text{Fließzeit des Lösungsmittels in Sekunden}}$$

Viskositätsbestimmungen der Polymerlösungen und Lösungsmittel werden gemacht, indem man die erwähnten Lösungen und Lösungsmittel durch die Schwerkraft bei 25°C durch ein kapillares Viskositätsrohr fliessen lässt. Man verwendet bei allen Bestimmungen der Viskosität der Polymerlösungen ein polymeres, das 0,5 Gew.-% des Polymeren, das in einem 2 Gew.-Teil Phenol und 1 Gew.-Teil 2,4,6-Trichlorphenol enthaltenden Lösungsmittelgemisch aufgelöst ist und 0,5 Gew.-% Wasser enthält, gemessen am Gesamtgewicht des Gemisches.

Die erfindungsgemäßen Polyester können hergestellt werden, um durch Schmelzspinnverfahren Fäden und Filme zu bilden, und können in geschmolzenem Zustand zu Produkten gesponnen oder gestreckt werden, die nachher bis zum Ausmass von mehreren 100 % ihrer ursprünglichen Länge kaltgestreckt werden können, wobei molekularorientierte Strukturen von grosser Zähigkeit erzielt werden können. Das Kondensationsprodukt kann abgekühlt und zerkleinert und dann wieder geschmolzen und zur Bildung von Fäden, Filmen, gepressten Artikeln und dergleichen verarbeitet werden.

In einer Alternative können die erfindungsgemäßen Polyester nach der Nassspinnmethode zu geformten Gegenständen verarbeitet werden, bei der die Polyester in einen geeigneten Lösungsmittel gelöst werden und die entstehende Lösung durch eine Spindüse in ein Bad gesponnen wird, das aus einer Flüssigkeit besteht, die das Lösungsmittel aus der Lösung extrahiert. Infolge dieser Extraktion wird der Polyester zu einem Fadenmaterial koaguliert. Dieser koagulierte Stoff wird aus dem Bad entfernt und dann im allgemeinen einer Streckoperation unterzogen, um die Zähigkeit zu erhöhen und eine molekulare Orientierung darin einzuleiten. Die orientierten Fäden können andern Behandlungen und Verarbeitungsstufen unterzogen werden.

Wünscht man, aus den erfindungsgemäßen Polyestern geformte Artikel zu bilden, die ein modifiziertes Aussehen oder modifizierte Eigenschaften aufweisen, so können verschiedene Mittel dem Polyester vor der Herstellung dieser Artikel beigemengt werden, oder diese Mittel können mit den anfänglichen Reaktionsteilnehmern einverlebt werden. Solche beigemengte Mittel können Weichmacher, antistatische Mittel, feuerhemmende Mittel, Stabilisatoren und dergleichen sein.

Wenn nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozente gewichtsmässig ausgedrückt.

Die in den Beispielen verwendete Garnfarbprobe bestand aus Bestimmungen der Nähe bei vollständiger Weisse durch Reflexionsmessungen mittels eines Spektrophotometers. Die verwendeten Verfahren waren die, die vom «Standard Observer and Coordinate System» der Internationalen Commission für Beleuchtung empfohlen und im Handbook of Colorimetry beschrieben werden, das 1936 durch die Technology Press des Massachusetts Institute of Technology herausgegeben worden ist. Die Ergebnisse sind so zu deuten, dass sie sich der vollständigen Weise nähern, je mehr die Werte an 100 herankommen, das als Wert der vollständigen Weisse genommen wird.

Die in den Beispielen angegebenen Werte der spezifischen Viskosität werden bei 0 Spinnzeiten bestimmt und bei ca. 25°C in einem Gemisch von 133,5 g Phenol, 66,8 g Trichlorphenol und 1 g Wasser gemessen.

Beispiel 1

Ein Polyesterautoklav wird mit 200 g Terephthalsäure, 400 ml Äthylenglycol, 0,5 g Calciumterephthalat und 0,75 g Zinkhexafluortitanat direkt beschickt, und das System wird 6 X mit Stickstoff gereinigt, wobei man den Druck jedesmal auf 10,5 kg/cm² steigen lässt und ihn dann langsam bis zu Atmosphärendruck zurückkehren lässt. Der maximale Erhitzungsgrad wird dann beim geschlossenen System angewandt, und wenn die Temperatur innerhalb der Bombe 100–125°C erreicht hat, wird das Rührwerk langsam in Gang gesetzt. Wenn die Temperatur der Außenwand des Autoklaven ca. 250°C erreicht hat (wobei die Innentemperatur ca. 230–235°C und der Druck ca. 1,75 kg/cm² beträgt), wird das Dampfventil so eingestellt, dass diese Temperatur- und Druckbedingungen aufrechterhalten werden. Beim Erscheinen des ersten Wasser und etwas Äthylenglycol enthaltenden Destillates wird die Veresterungsstufe als begonnen betrachtet. Die Geschwindigkeit des Rührwerks wird bei 150 Umdrehungen in der Minute eingestellt. Die Veresterungsstufe braucht ca. 40 Minuten, bis sie vollständig ist, worauf der Druck des Systems auf Atmosphärendruck eingestellt wird. Der Erwärmungsgrad wird dann erhöht, bis die Temperatur ca. 280°C erreicht. Während dieser Zeit wird überschüssiges Äthylenglycol abdestilliert. Eine Äthylenglycol-Aufschämmung von Titandioxyd wird durch eine Einspritzöffnung eingeführt, wenn die Innentemperatur ca. 260–265°C erreicht hat. Wenn die Innentemperatur ca. 280°C erreicht, wird ein Vakuum angesetzt. Die Innentemperatur wird ca. 280°C und der Druck bei ca. 0,1 mm Hg gehalten und die Polymerisation fortgesetzt, bis ein Polymer mit einer spezifischen Viskosität von 0,285 erzielt wird. Die Polymerisationszeit zur Herstellung des Polymeren beträgt 23 Minuten.

Eine Faser wird aus dem oben hergestellten Polymeren unter Verwendung von konventionellen Schmelzspinnverfahren gesponnen. Die Faser ist jedoch schmutzig gelb und hat einen Weissewert von weniger als 45.

Dieses Beispiel zeigt die Verwendung eines bekannten Polyester-Polymerisationskatalysators zur Herstellung eines Polymeren von hohem Molekulargewicht in einer kurzen Polymerisationszeit. Die erzielte Faser hat jedoch einen sehr mässigen Weissegrad.

Beispiel 2

Ein Polyesterautoklav wird mit 200 g Terephthalsäure, 400 ml Äthylenglycol und 0,165 g eines Gemisches von o-Phenylenantimonat (III) und den entsprechenden Chlorid (dem Reaktionsprodukt von Catechol und Antimonchlorid) beschickt. Polyäthylenterephthalat mit einer spezifischen Viskosität von 0,441 wird nach dem Verfahren vom Beispiel 1 aus diesem Gemisch hergestellt. Die Polymerisationszeit zur Herstellung des Polymeren beträgt 100 Minuten.

Eine Faser wird aus dem oben hergestellten Polymeren unter Verwendung konventioneller Schmelzspinnverfahren gesponnen. Diese Faser hat einen Weissewert von 73.

Beispiel 3

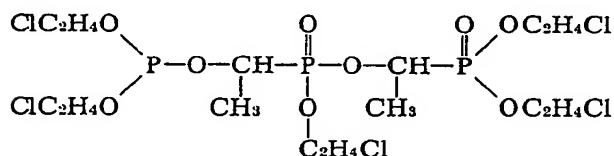
Ein Polyesterautoklav wird mit 200 g Terephthalsäure, 400 ml Äthylenglycol und 0,165 g o-Phenylenantimonat (III) beschickt. Polyäthylenterephthalat mit

einer spezifischen Viskosität von 0,301 wird nach dem Verfahren vom Beispiel 1 aus diesem Gemisch hergestellt. Die Polymerisationszeit zur Herstellung des Polymeren beträgt 33 Minuten.

Eine Faser wird aus dem oben hergestellten Polymeren unter Verwendung konventioneller Schmelzspinnverfahren gesponnen. Diese Faser hat einen Weißewert von 79.

Beispiel 4

Polyäthylenterephthalat wird unter Verwendung der Autoklavladung und des Verfahrens vom Beispiel 3 hergestellt, ausgenommen dass 0,3 ml eines Phosphit-poly-phosphonates der Formel



in der Anfangsladung inbegriffen ist. Die Polymerisationszeit zur Herstellung des Polyäthylenterephthalats beträgt 37 Minuten und das erzielte Polymer hat eine spezifische Viskosität von 0,323.

Eine Faser wird aus dem oben hergestellten Polymeren unter Verwendung konventioneller Schmelzspinnverfahren gesponnen. Diese Faser hat einen Weißewert von 88. Nach einer Spinnzeit von 30 Minuten gesammelte Faser hat einen Weißewert von 87.

Beispiel 5

Ein Polyesterautoklav wird mit 200 g Terephthalsäure, 400 ml Äthylenglycol und 0,165 g eines Gemisches von o-Phenylenantimonat (III) und dem entsprechenden Chlorid (dem Reaktionsprodukt von Catechol und Antimontrichlorid) beschickt. Polyäthylenterephthalat mit einer spezifischen Viskosität von 0,334 wird nach dem Verfahren vom Beispiel 1 aus diesem Gemisch hergestellt. Die Polymerisationszeit zur Herstellung des Polymeren beträgt 55 Minuten.

Eine Faser wird aus dem oben hergestellten Polymeren unter Verwendung konventioneller Schmelzspinnverfahren gesponnen. Diese Faser hat einen Weißewert von 73.

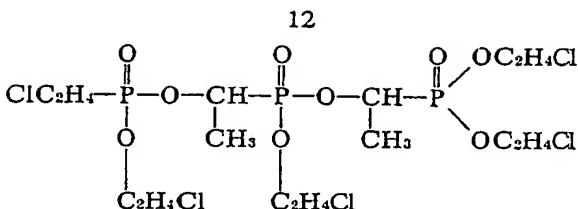
Beispiel 6

Ein Polyesterautoklav wird mit 200 g Terephthalsäure, 400 ml Äthylenglycol und 0,06 g o-Phenylenantimonat (III) beschickt. Polyäthylenterephthalat mit einer spezifischen Viskosität von 0,229 wird nach dem Verfahren vom Beispiel 1 aus diesem Gemisch hergestellt. Die Polymerisationszeit zur Herstellung des Polymeren beträgt 47 Minuten.

Eine Faser wird aus dem oben hergestellten Polymeren unter Verwendung konventioneller Schmelzspinnverfahren gesponnen. Diese Faser hat einen Weißewert von 85.

Beispiel 7

Ein Polyesterautoklav wird mit 200 g Terephthalsäure, 400 ml Äthylenglycol, 0,5 g o-Phenylenantimonat (III) und 0,1 ml eines Polyphosphates der Formel:



beschickt. Polyäthylenterephthalat mit einer spezifischen Viskosität von 0,294 wird nach dem Verfahren vom Beispiel 1 aus diesem Gemisch hergestellt. Die Polymerisationszeit zur Herstellung des Polymeren beträgt 40 Minuten.

Eine Faser wird aus dem oben hergestellten Polymeren unter Verwendung konventioneller Schmelzspinnverfahren gesponnen. Diese Faser hat einen Weißewert von 80.

Verglichen mit unter Verwendung anderer Katalysatoren hergestellten Polymeren sind die unter Verwendung der erfundungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polymeren recht beständig in der Schmelze. In der folgenden Tabelle sind Vergleichswerte bei Verwendung der erfundungsgemäßen Katalysatoren und anderer Katalysatoren angegeben:

30	Katalysator	Spezifische Viskosität des Polymeren		Prozentuale Viskositätsabnahme
		Bei einer Spinnzeit von 0 Minuten	Bei einer Spinnzeit von 40 Minuten	
35	*Sb ₂ O ₃	0,334	0,313	6,1
40	*NaSbF ₆	0,331	0,309	6,5
45	*Zinkglycoloxyd	0,331	0,295	11,0
50	*ZnSiF ₆	0,321	0,301	6,4
55	o-Phenylen-antimonat (III)	0,299	0,291	2,7
60	o-Phenylen-antimonat (III)	0,294	0,294	0,0
	Reaktionsprodukt von Catechol und Antimon	0,334	0,330	1,2
	o-Phenylen-antimonat (III)	0,301	0,305	-1,3

In jedem der obigen Versuche ist das Verfahren vom Beispiel 1 verwendet worden.

In jedem Versuch wird eine Menge Katalysator verwendet, um eine gleichwertige Menge Metall zu erzielen, gemessen auf Grund von 0,165 g o-Phenylenantimonat (III).

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung synthetischer hochmolekularer Polyester, worin eine Dicarbonsäure oder deren Ester mit einem molaren Überschuss an Polymethyleenglykol der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, unter Polyveresterungsbedingungen umgesetzt wird und die Reaktion bis zur Bildung eines hochpolymeren Produktes fortgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt wird, wie man ihn durch Umsetzung eines eine ortho-Dihydroxygruppe enthaltenden mehrwertigen Phenols mit Antimonchlorid in Gegenwart einer gesättigten Salzlösung erhält.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,01 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise 0,03 bis 0,1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Dicarbonsäure oder deren Ester, an Katalysator verwendet.
2. Verfahren nach Patentanspruch oder Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator o-Phenyl-en-antimon-(III)-at verwendet.
3. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart eines Farbstabilisators, Kettenverzweigungsmittels oder Kettenabrechmittels durchführt.

Monsanto Company
Vertreter: Bovard & Cie., Bern

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.

